日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 Date of Application:

2000年 8月25日

出 願 番 号 Application Number:

特願2000-256157

出 願 人
Applicant(s):

本田技研工業株式会社

2001年 5月30日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】

特許願

【整理番号】____

-- H1-00052001 -- -- --

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H01M 8/10

【発明の名称】

固体高分子型燃料電池の電解質膜ー電極集成体

【請求項の数】

【発明者】

【住所又は居所】

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研

究所内

【氏名】

七海 昌昭

【発明者】

【住所又は居所】

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研

究所内

【氏名】

浅野 洋一

【発明者】

【住所又は居所】

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研

究所内 ___ _

【氏名】

金岡 長之

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研

究所内

【氏名】

齋藤 信広

【特許出願人】

【識別番号】

000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代表者】

吉野 浩行

【代理人】

【識別番号】 100071870

【弁理士】

_ _ 【氏名又は名称】 _ 落合 _健 _

【選任した代理人】

【識別番号】

100097618

【弁理士】

【氏名又は名称】 仁木 一明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

003001

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

更

【書類名】______明細書__

【発明の名称】 固体高分子型燃料電池の電解質膜ー電極集成体 【特許請求の範囲】

【請求項2】 前記空気極(3) および燃料極(4)の重量をそれぞれWとし、また前記空気極(3) および燃料極(4) に含まれる前記高分子イオン交換成分の重量をそれぞれXとしたとき、その高分子イオン交換成分の重量比率 $Y = (X/W) \times 100 (wt\%)$ が $5wt\% \le Y \le 80wt\%$ である、請求項1記載の固体高分子型燃料電池の電解質膜-電極集成体。

【発明の詳細な説明】

. _ _ _ [-0-0-0-1-]- - - - -

【発明の属する技術分野】

本発明は固体高分子型燃料電池の電解質膜-電極集成体,特に,電解質膜と, その電解質膜を挟む空気極および燃料極とを備え,それら電解質膜,空気極およ び燃料極がそれぞれ高分子イオン交換成分を有する電解質膜-電極集成体に関す る。

[0002]

【従来の技術】

固体高分子型燃料電池において、発電中に生成された水が前記集成体内に滞留すると、発電性能が低下する。そこで、運転温度を85℃以上に設定して生成水の蒸気圧を高め、これにより、その生成水を前記集成体外に排出することが試みられている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】____

しかしながら,前記のような高い運転温度下においては前記集成体内の水分が 過度に排出される傾向があり,また従来の前記集成体は水分の過度排出に対応し 得る低い電気抵抗を持たないことから発電性能の低下を招く,という問題を生じ た。

[0004]

またセルスタックにおいては、複数のセルの積層による接触抵抗を低減すべく , それらセルを締付けているが、従来の前記集成体は、85℃といった運転温度 下では前記締付けに起因したクリープによる薄膜化を来たし、ガス漏れの発生、 それに伴う発電性能の低下、といった問題も生じた。

[0005]

【課題を解決するための手段】

本発明は、85℃以上の運転温度下において高い発電性能を維持し得る前記集 成体を提供することを目的とする。

[0006]

[0007]

また前記集成体の85℃における動的粘弾性係数Dvを前記のように設定すると、前記集成体は、85℃以上の運転温度下におけるスタック構成上の締付圧に対し優れた耐クリープ性を発揮してその薄膜化が回避され、これにより発電性能を高く維持することが可能である。ただし、動的粘弾性係数DvがDv<5×1 0^8 Paでは前記集成体の前記運転温度下での耐クリープ性が低く、一方、Dv>1×1 0^{10} Paでは電解質膜、空気極および燃料極の硬さが増すため、それらを接合して前記集成体を製作する際に、それらの接合性が悪化する。

[0009]

【発明の実施の形態】

図1において,固体高分子型燃料電池(セル)1は,電解質膜2と,その両側にそれぞれ密着する空気極3および燃料極4と,それら両極3,4にそれぞれ密着する2つの拡散層5,6と,それら両拡散層5,6に密着する一対のセパレータ7,8とよりなる。これら電解質膜2,空気極3および燃料極4は電解質膜-電極集成体9を構成する。

[0010]

一電解質膜2は高分子イオン交換成分より構成されている。空気極3-および燃料-極4は、それぞれ、カーボンブラック粒子の表面に複数のPt粒子を担持させた 複数の触媒粒子と、前記と同一または異なる高分子イオン交換成分とよりなる。

[0011]

各拡散層 5,6は,多孔質のカーボンペーパ,カーボンプレート等よりなり,また各セパレータ 7,8は,同一の形態を有するように黒鉛化炭素より構成され,空気極 3 側のセパレータ 7 に存する複数の溝 1 0 に空気が,また燃料極 4 側のセパレータ 8 に在って前記溝 1 0 と交差する関係の複数の溝 1 1 に水素がそれぞれ供給される。

[0012]

る動的粘弾性係数 D v は 5×10^8 P a \leq D v \leq 1×10^{10} P a にそれぞれ設定される。

[0013]

高分子イオン交換成分には、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリスルホン(PSF)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリフェニレンスルフイド(PPS)、ポリフェニレンオキシド(PPO)等の芳香族炭化水素系高分子のスルホン化物、フッ素樹脂、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のスルホン化物等が該当する。

[0014]

空気極 3 および燃料極 4 の重量をそれぞれWとし、また空気極 3 および燃料極 4 に含まれる高分子イオン交換成分の重量をそれぞれXとしたとき、その高分子イオン交換成分の 1 つの電極における重量比率 $Y = (X/W) \times 100$ (wt%) は 5 wt% \leq $Y \leq$ 8 0 wt% に設定される。

[0015]

[0016]

以下, 具体例について説明する。

I. 電解質膜-電極集成体の製造

カーボンブラック粒子(ファーネスブラック)に、平均粒径3nmのPt粒子を担持させて触媒粒子を調製した。Pt粒子の平均粒径はX線回折法によって測定されたものであり、また触媒粒子におけるPt粒子の含有量は50wt%である。

〔例 - I 〕

[0017]

_ このPEEKスルホン化物を用いて厚さ50μmの電解質膜2を成形した。ま_ たPEEKスルホン化物をNMP(N-メチルピロリドン,アルドリッチ社製) に還流溶解した。この溶液におけるPEEKスルホン化物の含有量は12wt% である。

[0018]

PEEKスルホン化物含有溶液に、重量比で、PEEKスルホン化物:触媒粒子=1.25:2となるように触媒粒子を混合し、次いでボールミルを用いて触媒粒子の分散を図り、空気極3および燃料極4用スラリを調製した。この場合、PEEKスルホン化物の重量比率YはY = 6.3 wt%である。

[0019]

またカーボンブラック粒子およびPTFE粒子をエチレングリコールに混合分散させてスラリを調製し、そのスラリをカーボンペーパの一面に塗布し乾燥させて下地層を形成し、これによりカーボンペーパと下地層とよりなる拡散層 5, 6 を製作した。

[0020]

両拡散層 5, 6の下地層上に空気極 3 および燃料極 4 用スラリを, P t 量が 0 ...5-mg/cm 2 となるようにそれぞれ塗布し,-6 0 $^{\circ}$ 、 1-0 分間の乾燥, 1-2-0 $^{\circ}$ つでの減圧乾燥を行って,空気極 3 および燃料極 4 を形成した。

[0021]

電解質膜 2 の両面に,両拡散層 5 , 6 と一体の空気極 3 および燃料極 4 をそれぞれ当て, 8 0 \mathbb{C} , 5 M P a , 2 分間の条件で 1 次ホットプレスを行い,次いで , 1 6 0 \mathbb{C} , 4 M P a , 1 分間の条件で 2 次ホットプレスを行って,一対の拡散層 5 , 6 を持つ電解質膜-電極集成体 9 を得た。これを実施例(1)とする。

〔例 — II〕

高分子イオン交換成分として,例-I同様に,イオン交換容量 I c=2. 4 m e q/gのPEEKスルホン化物を,また電解質膜 2 としてナフイオン 1 1 2 (Nafion 1 1 2 , デュポン社製,フッ素樹脂系イオン交換膜)をそれぞれ用意した

[0022]

_以後,2次ホットプレスの温度を120℃に設定した,という点を除き,例--」と同様の方法を実施して前記同様の電解質膜-電極集成体9を得た。これを実施例(2)とする。

〔例-III〕

高分子イオン交換成分として、イオン交換容量 Ic=0. 9meq/goPT FEスルホン化物(デュポン社製)を、また電解質膜 <math>2 として、例 -I 同様に、 - イオン交換容量 Ic=2. - $4meq/goPEEKスルホン化物を用いて成形 された厚さ <math>50\mu$ - μ - μ

[0023]

以後,例-Iと同様の方法を実施して前記同様の電解質膜-電極集成体9を得た。これを実施例(3)とする。

[例-IV]

以後、空気極3および燃料極4の形成過程で60 \mathbb{C} , 10分間の乾燥後NMPが残存している状態で、それら空気極3および燃料極4を電解質膜2の両面にそれぞれ当て、160 \mathbb{C} , 4MPa, 1分間の条件でホットプレスを行った、という点を除き、例-Iと同様の方法を実施して前記同様の電解質膜-電極集成体9を得た。これを実施例(4)とする。

[例-V]

高分子イオン交換成分として,例-I 同様に,イオン交換容量 I c=2. 4 m $e \ q/g$ の P E E K スルホン化物を,また電解質膜 2 として,その P E E K スルホン化物を用いて成形された厚さ 50μ m のもの,即ち,例-I と同様のものをそれぞれ用意した。

[0025]

以後,空気極3および燃料極4用スラリの調製に当り, PEEKスルホン化物

と触媒粒子との重量比を、PEEKスルホン化物:触媒粒子=0.1:2 (PEEKスルホン化物の重量比率Y=5 wt%) に設定し、また空気極3および燃料極4の形成過程で60℃、10分間の乾燥後NMPが残存している状態で、それら空気極3および燃料極4を電解質膜2の両面にそれぞれ当て、160℃、4MPa、1分間の条件でホットプレスを行った、という点を除き、例-Iと同様の方法を実施して前記同様の電解質膜-電極集成体9を得た。これを実施例(5)とする。

[例-VI]

高分子イオン交換成分として,例-I 同様に,イオン交換容量 I c=2. 4 m $e \ q/g$ の P E E K スルホン化物を,また電解質膜 2 として,その P E E K スルホン化物を用いて成形された厚さ 5 0 μ m のもの,即ち,例-I と同様のものをそれぞれ用意した。

[0026]

以後、空気極3および燃料極4用スラリの調製に当り、PEEKスルホン化物と触媒粒子との重量比を、PEEKスルホン化物:触媒粒子=1.6:2(PEEKスルホン化物の重量比率Y=80wt%)に設定し、また空気極3および燃料極4の形成過程で60℃、10分間の乾燥後NMPが残存している状態で、それら空気極3および燃料極4を電解質膜2の両面にそれぞれ当て、160℃、4MPa、1分間の条件でホットプレスを行った、という点を除き、例-Iと同様の方法を実施して前記同様の電解質膜-電極集成体9を得た。これを実施例(6)とする。

[例-VII]

高分子イオン交換成分として,例-I同様に,イオン交換容量Ic=2.4m e q/gのPEEKスルホン化物を用意した。またPEEK(アルドリッチ社製)とPEI(アルドリッチ社製)との混合物を発煙硫酸中に入れてイオン交換容量 Ic=0.95m e q/gになるまでスルホン化を行い,そのPEEK-PEI スルホン化物を用いて成形された厚さ約80μmの電解質膜2を用意した。

[0027]

以後、例-Iと同様の方法を実施して前記同様の電解質膜-電極集成体9を得

た。これを実施例(7)とする。

--[例--V-I-I-I]

[0028]

以後、例-Iと同様の方法を実施して前記同様の電解質膜-電極集成体9を得た。これを実施例(8)とする。

[例 - IX]

高分子イオン交換成分として,例-I同様に,イオン交換容量 Ic=2.4m e q/g の PEEK スルホン化物を,また電解質膜 2 としてナフイオン 112 (Nafion 112 , デュポン社製,フッ素樹脂系イオン交換膜)をそれぞれ用意した

[0029]

_ 以後,空気極3および燃料極4-用スラリの調製に当り, PEEKスルホン化物と触媒粒子との重量比を、PEEKスルホン化物:触媒粒子=0.03:2(PEEKスルホン化物の重量比率Y=1.5wt%)に設定した、という点を除き、例-Iと同様の方法を実施して前記同様の電解質膜-電極集成体9を得た。これを実施例(9)とする。

〔例 - X〕

高分子イオン交換成分として,例-I同様に,イオン交換容量 I c=2. 4 m e q/g の P E E K スルホン化物を,また電解質膜 2 としてナフイオン 1 1 2 (Nafion 1 1 2, デュポン社製,フッ素樹脂系イオン交換膜)をそれぞれ用意した

[0030]

以後、空気極3および燃料極4用スラリの調製に当り、PEEKスルホン化物と触媒粒子との重量比を、PEEKスルホン化物:触媒粒子=2:2(PEEK

スルホン化物の重量比率Y = 1.0.0 w.t.%)に設定した,という点を除き,例 – I と同様の方法を実施して前記同様の電解質膜ー電極集成体 9 を得た。これを実施例(1.0)とする。

[例-XI]

高分子イオン交換成分として、イオン交換容量 Ic=1. 1meq/gのPT FEスルホン化物を、また電解質膜 <math>2 として、前記同様の、イオン交換容量 Ic=1. $1meq/gのPTFEスルホン化物を用いて成形された厚さ <math>50 \mu mo$ ものをそれぞれ用意した。

[0031]

以後,160℃,4MPa,1分間の条件でホットプレスを行った,という点を除き,例-Iと同様の方法を実施して前記同様の電解質膜-電極集成体9を得た。これを比較例(1)とする。

[例-XII]

高分子イオン交換成分として,例-I同様に,イオン交換容量 I c = 2.4 m e q/gのPEEKスルホン化物を,また電解質膜 2 としてナフイオン 1 1 2 (Nafion 1 1 2, デュポン社製,フッ素樹脂系イオン交換膜)をそれぞれ用意した

[0032]

以後,空気極3および燃料極4用スラリの調製に当り,PEEKスルホン化物と触媒粒子との重量比を,PEEKスルホン化物:触媒粒子=0.8:2(PEEKスルホン化物の重量比率Y=40wt%)に設定した,という点を除き,例-Iと同様の方法を実施して前記同様の電解質膜-電極集成体9を得た。これを比較例(2)とする。

〔例一XIII〕

高分子イオン交換成分として,例-I同様に,イオン交換容量Ic=2.4meq/gのPEEKスルホン化物を用意した。またPEEK(アルドリッチ社製)とPEI(アルドリッチ社製)との混合物を発煙硫酸中に入れてイオン交換容量Ic=0.90meq/gになるまでスルホン化を行い,そのPEEK-PEIスルホン化物を用いて成形された厚さ約80 μ mの電解質膜2を用意した。

[0033]

以後、例一Iと同様の方法を実施して前記同様の電解質膜一電極集成体9を得た。これを比較例(3)とする。

〔例-XIV〕

高分子イオン交換成分として,例-I同様に,イオン交換容量Ic=2.4m e q/gのPEEKスルホン化物を用意した。またPEEK(アルドリッチ社製)とPEI(アルドリッチ社製)との混合物を発煙硫酸中に入れてイオン交換容量Ic=5.5meq/gになるまでスルホン化を行い,そのPEEK-PEIスルホン化物を用いて成形された厚さ約 $80\mu m$ の電解質膜2を用意した。

[0034]

以後,例-Iと同様の方法を実施して前記同様の電解質膜-電極集成体9を得た。これを比較例(4)とする。

II. 電解質膜-電極集成体のイオン交換容量 I c, 動的粘弾性係数 D v, 電流密度 1 A / cm² 時のセル電位および厚さ減少量の測定

実施例(1)~(10)および比較例(1)~(4)に関し、滴定法の適用下でイオン交換容量 Ic を測定し、また 85 C において、周波数を 10 Hz に設定したときの引張りモード下での動的粘弾性係数 D-v-を測定した。

[0035]

実施例(1)を用いてセルスタックを組立て、実施例(1)の温度: 85 \mathbb{C} ; 空気極3のガス:空気、圧力100kPa, 利用率50%; 燃料極4のガス:純水素、圧力100kPa, 利用率50%; 各ガスの露点: 80 \mathbb{C} , の条件で発電を行い、電流密度1 A / cm 2 時のセル電位を測定した。また実施例(2)~(10)、比較例(1)~(4)を用いたセルスタックについて、前記同様の測定を行った。

[0036]

実施例(1)を用いたセルスタックについて、セル締付圧 0.5MPa、実施例(1)の温度 90 \mathbb{C} 、運転時間 200 時間の条件で発電を行い、実施例(1)の厚さ減少量を測定した。また実施例(2)~(10)、比較例(1)~(4)を用いたセルスタックについて、前記同様の測定を行った。

[0037]

表1は前記測定結果を示す。表中のセル電位は実施例(1)等を用いたセルス タックに関する値である。また表1には、便宜上、高分子イオン交換成分の重量 比率Yも掲載した。

[0038]

【表 1_】

比 較 മ	(4)	63	5.1	4	0.21	20
	(3)	63	0.8	150	0.38	5
	(2)	40	0.86	7	0.37	6
	=	63	1.0	₩	0.51	15
	(00)	100	0.95	6	0.40	L
	(6)	2	0.9	7	0.40	∞
	(8)	63	4.8	2	0.48	10
\$	- 6	ĈĴ	0.0	100	0.47	ည
施	(9)	80	2.1	6	0.48	7
	(2)	S	1.9	<u>&</u>	0.54	∞
——	(4)	63	2.1	10	0.51	7
	(3)	63	2.0	 L	0.50	6
	(2)	63	0.9	80	0.52	80
	(1)	63	2.1	8	0.48	∞
		高分子イオン交換成 分の重量比率Y (wt%)	イオン交換容量 I c (m e q / g)	動的粘弾性係数 D v (×10° P a)	電流密度1A/cm² 時のセル電位(V)	厚さ減少量 (μm)

[0039]_

図 2-は,実施例-(1) ~ (1-0) および比較例 (1) ~ (4) に関し,表 1 に基づいて,イオン交換容量 I c と電流密度 1 A / cm 2 時のセル電位との関係をグラフ化したものである。図 2 から明らかなように,実施例 (1) ~ (10) のようにイオン交換容量 I c ϵ 0. θ m e θ g ϵ I c ϵ 5 m e θ g に設定すると,電流密度 θ A θ cm θ 時のセル電位を,実用レベルである θ 0. 4 V以上に高く維持することができる。この場合,比較例 (1) も高いセル電位を有する。

[0040]

図3は,実施例(1)~(10)および比較例(1)~(3)に関し,表1に基づいて,動的粘弾性係数D v と,厚さ減少量および電流密度1 A / cm 2 時のセル電位との関係をグラフ化したものである。図3から明らかなように,実施例(1)~(10)のごとく動的粘弾性係数D v を 5×10^8 P a $\leq D$ v $\leq 1 \times 10^8$ P a に設定すると,厚さ減少量を10 μ m以下にし得ると共に電流密度1 A / cm 2 時のセル電位を0. 40 V以上に高く維持することができる。この場合,比較例(1)は動的粘弾性係数D v がD v $= 4 \times 10^8$ P a であって,D v $< 5 \times 10^8$ P a であることから厚さ減少量が大となる。比較例(4)も同様である。

_[_0_0_4_1_]___

図4は,実施例(1)~(10)に関し,表1に基づいて,高分子イオン交換成分の重量比率Yと電流密度1 A/cm² 時のセル電位との関係をグラフ化したものである。図4から明らかなように,実施例(1)~(8)のごとく,イオン交換容量I c が 0.9 m e q/g \leq I c \leq 5 m e q/g であり,また動的粘弾性係数D v が 5×10^8 P a \leq D v \leq 1×10^{10} P a である,ということを前提として高分子イオン交換成分の重量比率Yを5 w t % \leq Y \leq 80 w t %に設定すると,電流密度1 A/cm² 時のセル電圧を0. 4 7 V以上に高く維持することができる。

[0042]

【発明の効果】

請求項1記載の発明によれば、前記のように構成することによって、85℃以上の運転温度下において高い発電性能を維持し得る固体高分子型燃料電池の電解

質膜-電極集成体を提供することができる。

_[00 0-4-3-]

請求項2記載の発明によれば,前記運転温度下における発電性能をより一層高く維持し得る前記電解質膜ー電極集成体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

固体高分子型燃料電池(セル)の概略側面図である。

【図2】

イオン交換容量 I c と電流密度 1 A / cm 2 時のセル電位との関係を示すグラフである。

【図3】

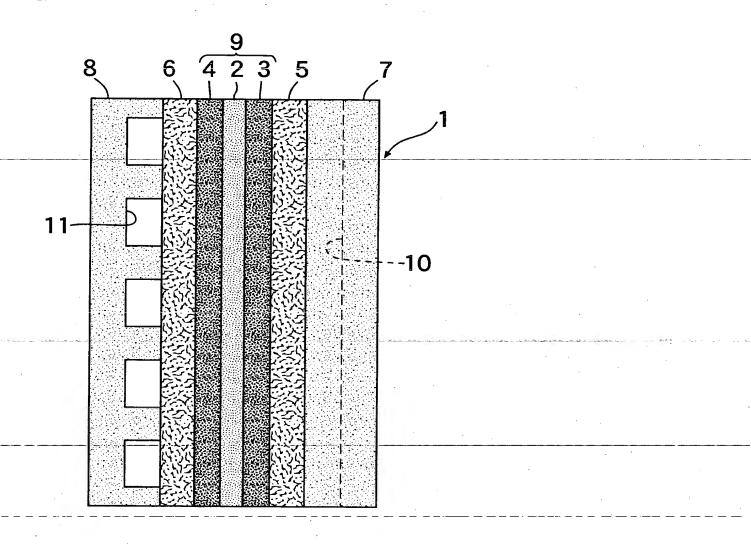
図3は動的粘弾性係数Dvと、厚さ減少量および電流密度 $1A/cm^2$ 時のセル電位との関係を示すグラフである。

【図4】

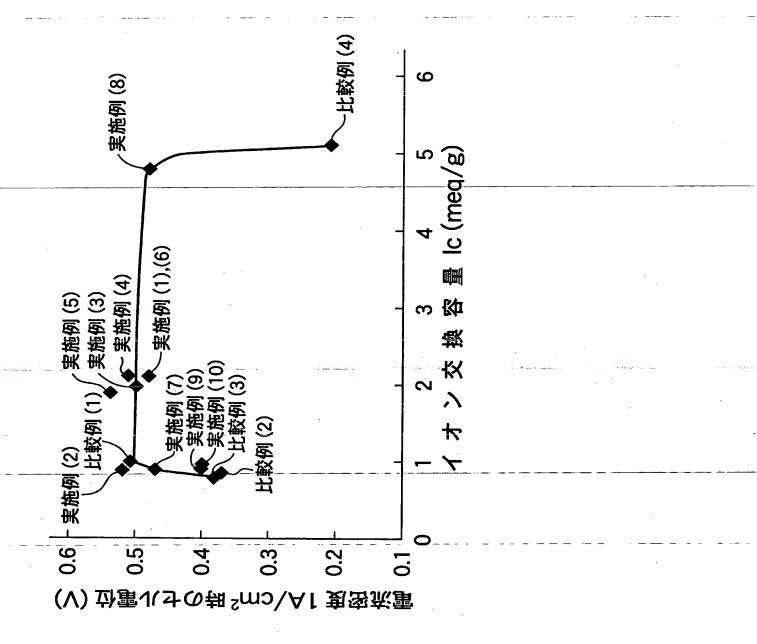
高分子イオン交換成分の重量比率Yと電流密度1 A/cm^2 時のセル電位との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

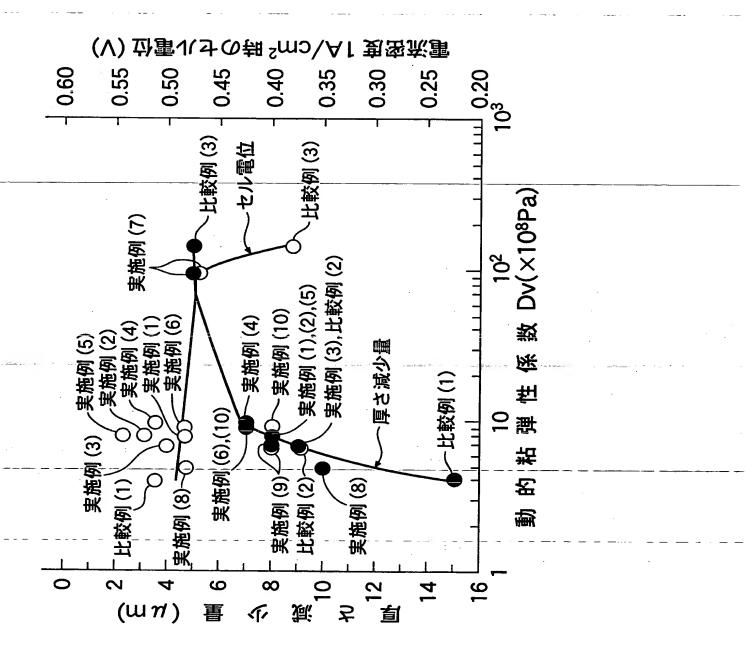
- 1 ……… 固体高分子型燃料電池
- 2 ……電解質膜
- 3 ………空気極
- 4 ……燃料極
- 9 ………電解質膜-電極集成体

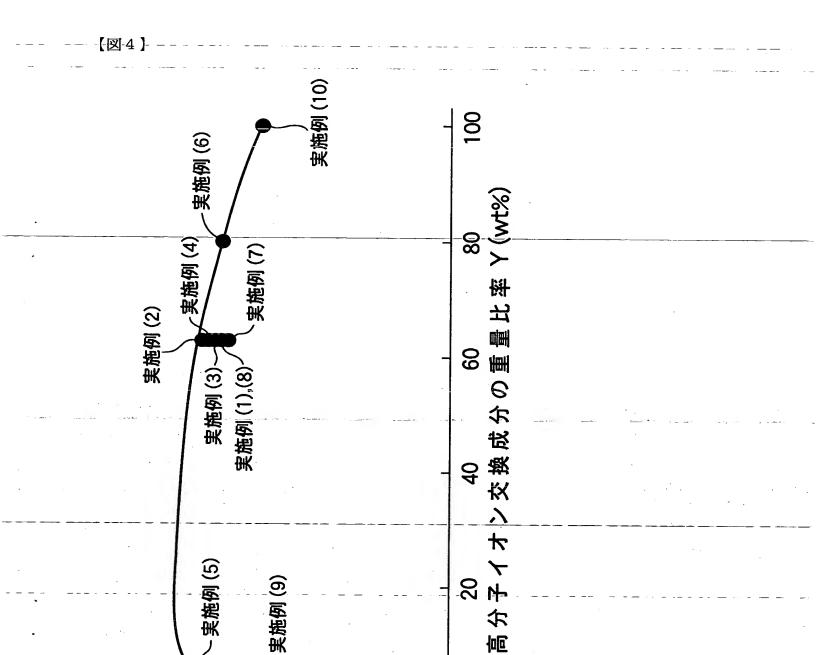






【図-3-】-





【書類名】_____要約書

【要約】

【課題】 85℃以上の運転温度下において高い発電性能を維持し得る,固体高分子型燃料電池の電解質膜ー電極集成体を提供する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2000-256157

受付番号

50001083146

書類名

特許願

担当官

第五担当上席

0094

作成日

平成12年 8月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成12年 8月25日

出願人履歴情報

識別番号

[000005326]

1. 変更年月日

1990年 9月 6日

[変更理由]

新規登録__

住 所

東京都港区南青山二丁目1番1号

氏 名

本田技研工業株式会社